




**FLUOROCOPOLYMER**

**Patent number:** WO0136504  
**Publication date:** 2001-05-25  
**Inventor:** KOMATSU SATOSHI (JP); MARUYA YOSHIKI (JP);  
HIRAGA YOSHIYUKI (JP); OHTANI KATSUhide (JP)  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD (JP); KOMATSU SATOSHI (JP);  
MARUYA YOSHIKI (JP); HIRAGA YOSHIYUKI (JP);  
OHTANI KATSUhide (JP)  
**Classification:**  
- **international:** C08F214/26  
- **european:** C08F214/26D  
**Application number:** WO2000JP08057 20001116  
**Priority number(s):** JP19990325396 19991116

**Also published as:** EP1262496 (A1)**Cited documents:** EP0088414  
 JP11210941  
 JP59166516**Abstract of WO0136504**

A fluorocopolymer which comprises structural units derived from tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, and at least one perfluoro(alkyl vinyl ether) represented by the formula  $CF_2=CFO(CF_2)_nCF_3$  (wherein n is a number of 0 to 3) in a ratio of (75-92)/(8-20)/(0-5) by weight and which has a melt flow rate (372 DEG C; load, 5,000 g) of 10 to 35 g/10 min and a die swell of 5 to 20%. The copolymer has excellent high-speed moldability. When used in high-speed extrusion molding for electric-wire coating, the copolymer can be applied to an electric wire without suffering or causing melt fracture or diameter fluctuation.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## WO0136504

Publication Title:

FLUOROCOPOLYMER

Abstract:

A fluorine-containing copolymer comprising repeating units derived from tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene and at least one perfluoroalkyl vinyl ether of the formula:  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$  in which n is a number of 0 to 3, wherein a weight ratio of the repeating units is 75-92:8-20:0-5, and the copolymer has a melt flow rate of 10 to 35 g/10 min. (at 372 DEG C, 5,000 g load), and a die swell of 5 to 20%. This copolymer has good moldability at a high molding rate, and can coat an electric wire without melt fracture or fluctuation of a wire diameter even even in the extrusion coating of the electric wire at a high coating rate.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

*This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC*

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年5月25日 (25.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/36504 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 214/26 (MARUYA, Yoshiki) [JP/JP]. 平賀 義之 (HIRAGA, Yoshiyuki) [JP/JP]. 小松 聡 (KOMATSU, Satoshi) [JP/JP]. 大谷 克秀 (OHTANI, Katsuhide) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08057
- (22) 国際出願日: 2000年11月16日 (16.11.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.  
特願平 11/325396  
1999年11月16日 (16.11.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸谷 由輝 — 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUOROCOPOLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体

(57) Abstract: A fluorocopolymer which comprises structural units derived from tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, and at least one perfluoro(alkyl vinyl ether) represented by the formula  $CF_2=CFO(CF_2)_nCF_3$  (wherein n is a number of 0 to 3) in a ratio of (75-92)/(8-20)/(0-5) by weight and which has a melt flow rate (372°C; load, 5,000 g) of 10 to 35 g/10 min and a die swell of 5 to 20%. The copolymer has excellent high-speed moldability. When used in high-speed extrusion molding for electric-wire coating, the copolymer can be applied to an electric wire without suffering or causing melt fracture or diameter fluctuation.

(57) 要約:

テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及び式:  $CF_2=CFO$   
 $(CF_2)_nCF_3$  (式中、nは0～3の数である。) で示されるパーフルオロアル  
 キルビニルエーテルの少なくとも一種から誘導される構成単位を含んでなり、そ  
 れぞれの含有量の重量比が75～92:8～20:0～5であり、かつメルトフ  
 ローレート (372℃、5000g荷重) が10～35g/10分の範囲にあり、  
 かつダイスウェルが5～20%の範囲にある含フッ素共重合体。この共重合体は、  
 高速成形性に優れており、高速での電線被覆押出成形においても、メルトフラク  
 チャーや線径ぶれを生じることなく電線を被覆できる。

WO 01/36504 A1

明 細 書  
含フッ素共重合体

技術分野

- 5       本発明は、含フッ素共重合体に関し、さらに詳しくはテトラフルオロエチレン (TFE) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) とを含んでなる、成形性に優れた含フッ素共重合体に関する。

背景技術

- 10       これまで、TFE/HFP共重合体及びTFE/HFP/パーフルオロアルキルビニルエーテル (PFAVE) 共重合体 (以下、これら共重合体を「FEP共重合体」と総称する。) について、HFP含有量をたとえば8～15重量%に増やし、またPFAVEのパーフルオロアルキル基の炭素数を増やすことによって、溶融成形性が優れ、耐ストレスクラック性及びMIT曲げ寿命が改良された共重合体が提案されている (特公昭63-2281号公報)。

- 15       また、特公平2-7963号公報においてはメルトフローレート及びZST (Zero Strength Time) を規定することにより、押出成形性を改良し、電線被覆成形において、押出時の肌荒れ (「メルトフラクチャー」という) が生じさせずに従来の共重合体に比し、1.5倍以上の押出速度の向上を達成している。

- 20       しかし、現在ではさらに高速で電線成形が行われており、例えば、主に米国で使用されているLANケーブルの被覆押出成形速度としては1000～2000 ft/min. が採用されている。そこで、このような高速での成形に適したフッ素樹脂、例えばFEP共重合体を供給することが必要となっている。

発明の開示

- 25       そこで、本発明の目的は、高速での電線被覆押出成形においても、メルトフラクチャーや線径ぶれを生じることなく電線を被覆できる高速成形性に優れた含フッ素共重合体、特にFEP共重合体を提供することである。

本発明によれば、上記目的は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及び式：



(式中、 $n$ は0～3の数である。)

で示されるパーフルオロアルキルビニルエーテルの少なくとも一種から誘導される構成単位を含んでなり、それぞれの含有量の重量比が75～92：8～20：0～5であり、かつメルトフローレート（372℃、5000 g 荷重）が10～35 g／10分、好ましくは15～30 g／10分の範囲にあり、かつ（分子量分布の尺度となる）ダイスウェルが5～20％、好ましくは7～15％の範囲にある含フッ素共重合体により解決される。

また、前記含フッ素共重合体の中でも、後述する揮発分が0.1重量％以下であるものがさらに好ましい。

TFE、HFPおよび上記式（1）で示されるPFAVEから誘導される構成単位を含んでなるFEP共重合体は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）に匹敵する耐熱性、耐薬品性、電気特性を有し、かつPTFEにはみられない熔融流動性を有しているので、圧縮成型、押出成型、射出成型、流動浸漬塗装などの熔融加工法によって加工することが出来、広範な用途に使用される。

本発明のFEP共重合体は、メルトフローレート（MFR）および分子量分布の尺度としてのダイスウェルがいずれも所定の範囲内にあるので、電線押出被覆で採用される高速成形時においても安定した成形性を保持することができる。MFRまたはダイスウェルのいずれかが本発明で規定する範囲からはずれていても、安定した成形性は達成できない。

なお、本明細書において、安定した成形性とは、電線被覆成形時の線径ブレが小さいことを意味する。

MFRが小さすぎると、FEP共重合体が高分子量であることになり、成形時の熔融温度を高くする等の調整が必要となる。一方、逆にMFRが大きくなりすぎると、FEP共重合体が低分子量であることを示し、成形時に分解物の発生も起こりうる。

このような観点から、MFR（372℃、5000 g 荷重）は、10～35 g／10分、好ましくは15～30 g／10分の範囲とする。

FEP共重合体の分子量分布が狭い場合には、押出成形時に高速での電線引き取りに追従できず、限界値を超えた場合は電線に被覆されない部分が存在するこ

とになる。この現象は成形時の熔融張力が小さいために起こると考えられる。逆に、分子量分布が広い場合は、押出成形時の高速での電線引き取りには対応できるが、熔融張力が高すぎて、成形性が不安定となり、線径ブレが発生する。

このような観点から、分子量分布の尺度となるダイスウェルは、5～20%、  
5 好ましくは7～15%の範囲とする。

揮発分としては、含フッ素共重合体低分子量物の熱分解によるものや熔融ペレット化時の脱気不足によるもの等が考えられる。揮発分が高いと電線被覆などの成形時に気泡が発生し、成形性が不安定となる傾向にある。このような観点から、揮発分は0.1重量%以下の範囲であることが望ましい。

10 本発明のFEP共重合体は、上記範囲のMFRおよびダイスウェルが得られる限り、従来既知のいずれの重合方法によって製造してもよい。

例えば、懸濁重合法により製造する場合、重合開始剤としてジアシルパーオキサイドが好ましく使用される。好適な重合開始剤は、式：



15 (式中、Rfはパーフルオロアルキル基、ω-ヒドロキシパーフルオロアルキル基またはパークロロフルオロアルキル基を表わす。)

で示される含フッ素過酸化物である。

連鎖移動剤としては、液状連鎖移動剤、例えばイソパラフィン、四塩化炭素、マロン酸ジエチル、メルカプタン、ジエチルエーテル、アルコールなどが使用で  
20 きる。これらから少なくとも1種類を選択し、その添加量は、分子量及び分子量分布を目標値に応じて調整することができる。

乳化重合法においては、重合槽形状は縦型でも横型でもよい。

重合開始剤として過硫酸アンモニウム及び過硫酸カリウムから少なくとも1種を選択し、初期仕込みにより重合反応を開始させる。反応開始直後より、初期仕  
25 込みの重合開始剤は反応の進行とともに消費または分解されるので、相当量を連続的に追加仕込みすることにより、目標とする分子量及び分子量分布を調整することができる。

本発明において規定されるモノマー組成、MFR並びにダイスウェル、および電線被覆時の線径ブレは、以下のように定義または測定される。

## a) モノマー組成

本発明で規定するTFE、HFPおよびPFAVEのモノマー組成（重量部で表現）は、主にNMR分析装置を用いて測定することができる。

他の測定方法としては、特公昭63-2281号公報に記載されているように、  
5 赤外線吸収スペクトルを測定し、算出する方法もある。

## b) MFR

ASTM-D-1238またはJIS-K-7210に準じて、KAYNES  
Sメルトインデックステスター（形式4002）を用い、約6gの樹脂を37  
2℃±0.5℃に保たれた0.376インチ（内径）シリンダーに投入し、5  
10 分間放置して温度が平衡状態に達した後、5000gのピストン荷重のもとで直  
径0.0825インチ、長さ0.315インチのオリフィスを通して押し出して  
単位時間（通常10～60秒）に採取される樹脂の重量（g）を測定し、3回の  
測定値を平均し、10分間当たりの押出量に換算してMFR（単位：g/10  
分）とする。

## c) ダイスウェル

15 ダイスウェルは、特公昭48-20788号公報では「%膨張」として定義さ  
れており、特公平2-7963号公報では「膨張率」という語で表示されている。

FEP共重合体は、不溶性でしかも高分子量のために、分子量分布を直接測定  
することは不可能であり、代わりに分子量分布に関係していると考えられている  
20 溶融押し出し時の膨張傾向（ダイスウェル）を用いて分子量分布の尺度とするの  
が一般的である。

測定方法は以下の通りである。

上記と同様のメルトインデックステスターを用い、MFR測定の場合と同様に、  
約2gの樹脂を372℃±0.5℃に保たれた0.376インチシリンダーに  
25 投入し、5分間放置して温度が平衡状態に達した後、5000gのピストン荷重  
のもとで直径1mm（誤差+0.002mm以下）のダイスウェル測定用オリフ  
ィスを通して押し出し、押出されたストランドを室温に冷却した後、その直径を  
測定する。

ここでストランド長は30±5mmとし、ストランドの直径として採用する

のは、先端（先に押出された部分）から  $5 \pm 1$  mm 程度上部の部分の値とし、同時期に採取する 3 本の直径を平均し、以下の式によりダイスウェルを算出する。

$$\text{ダイスウェル (\%)} = [(SD - OD) / OD] \times 100$$

SD : スtrandの直径 (3 本の平均値)

OD : オリフィスの直径 (1 mm)

ダイスウェルが大きければ分子量分布が広く、逆に小さければ分子量分布が狭いことを意味する。

#### d) 揮発分

ターンテーブルを備えた電気炉を用い、以下の手順で揮発分(重量%)を測定した。

サンプル (ペレット状の F E P 樹脂) を精密天秤 (0.1 mg まで測定できるもの) を使用し、あらかじめ  $370^\circ\text{C}$  で 1 時間空焼きしておいたアルミカップ (重量を A とする) に  $20 \pm 0.1$  g の範囲内になるように精秤する (全体の重量を B とする)。

測定 1 サンプルにつき、2 個を準備する。この時、揮発分がわかっている標準サンプルも同時に計量し、レファレンスとする。これらを  $370^\circ\text{C}$  に温調しておいた電気炉のターンテーブル上に素早く乗せる。この時のターンテーブルの回転数は 6 rpm とする。

内温が  $370^\circ\text{C}$  に復帰した時点から 30 分後に取り出し、すぐにデシケーター中に保管する。1 時間以上放冷した後、先の精密天秤にてサンプル重量を精秤する (この重量を C とする)。

以下の式により、サンプルの  $370^\circ\text{C}$ 、30 分間での重量減少を計算し、揮発分 (重量%) とする。

$$\text{揮発分 (重量\%)} = [(B - C) / (B - A)] \times 100$$

#### e) 線径ブレ

高速電線被覆成形時に、熔融された F E P 共重合体を被覆しながら電線を引き取る際、非接触式外径測定器で外径 (= 被覆電線の線径) を測定し、経時的に記録する。線径ブレは、 $3\sigma / x$  (外径の平均値) で定義され、% で表示する。電線被覆条件は以下の通りである。



・電線規格：AWG 24

電線径：20.1 mil (=約0.51 mm)

電線長さ：100000 ft (=約30 km)

・被覆厚み：7～8 mil (約0.18～0.20 mm)

5 ・被覆電線径：35.1 mil (約0.89 mm)

・電線引き取り速度：1700 ft/min

・熔融成形（押し出し）条件

シリンダー径：2 インチ

L/D：30

10 温度（℃）：

表 1

| シリンダー |     |     |     |     | クランプ* | フランジ* | ヘット* | ダイ  |
|-------|-----|-----|-----|-----|-------|-------|------|-----|
| 1     | 2   | 3   | 4   | 5   |       |       |      |     |
| 338   | 360 | 371 | 382 | 399 | 404   | 404   | 404  | 416 |

スクリー速度：24 rpm

#### 実施例

以下に実施例と比較例を示し、本発明をより詳細に説明する。

#### 15 実施例 1

1000 Lの容積を有する攪拌機付き縦型ガラスライニングオートクレープに、純水270 kg及びω-ヒドロキシフルオロカルボン酸アンモニウム0.1 kgを仕込み、内部空間の窒素置換および真空脱気操作を3回行った後、真空状態でHFPモノマー233 kgを仕込んだ。

20 攪拌を開始して重合槽の温度を29.0℃に設定し、TFEモノマーを仕込んで0.9 MPa Gまで昇圧した。次いで、パーフルオロヘキサンで約8重量%に希釈したジ-（ω-ヒドロデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド（以下「DHP」という。）3.8 kgを仕込むと、反応は直ちに始まった。

25 反応中、TFEモノマーを追加仕込みし、オートクレープ内の圧力を0.9 MPa Gに保った。反応開始から3、8および13時間後にDHP各3.8 kgを、18、23、28および33時間後にDHP各1.9 kgをそれぞれ追加した。

また、分子量調節を行うため、反応開始から5時間後に連鎖移動剤としてメタ

ノール 1.7 kg を添加した。

反応を 37 時間行った後、未反応の TFE 及び HFP モノマーを放出し、粒状粉末を得た。この粉末に純水を加え、攪拌洗浄後、オートクレーブから取り出した。150℃で 24 時間乾燥後、FEP 共重合体 333 kg が得られた。

- 5 得られた共重合体中の TFE : HFP 重量比は 86.8 : 13.2 であり、MFR は 18.2 g / 10 分、ダイスウェルは 9.5 %、揮発分は 0.15 重量% であった。

このポリマー粉末を溶融ペレット化した後、上記の条件で高速電線被覆成形を行った。線径ブレは 0.8 % と安定しており、メルトフラクチャーも発生せず良好に被覆できた。

#### 比較例 1

実施例 1 において連鎖移動剤のメタノールを添加しない以外は同様の手順を繰り返して、FEP 共重合体 320 kg を得た。

- 15 得られた共重合体中の TFE : HFP 重量比は 86.7 : 13.3 であり、MFR は 10.5 g / 10 分、ダイスウェルは 3.5 %、揮発分は 0.18 重量% であった。

このポリマー粉末を溶融ペレット化した後、電線被覆成形性の評価を行ったところ、ダイスウェルが小さいためにコーンブレイク (Cone-Break : 電線被覆成形時に、電線の引き取り速度が高いために溶融樹脂が電線を完全に被覆できず、電線の線径が凸凹となる状態) が発生し、線径ブレも 2.7 % と大きかった。

#### 実施例 2

- 25 50 L の容積を有する攪拌機付き横型ステンレススチール製オートクレーブをあらかじめ脱気しておき、その後脱気した蒸留水 30 kg、フッ素系界面活性剤 ( $C_7F_{15}COONH_4$ ) の 10 重量% 水溶液 8 kg を仕込んだ。更に HFP モノマー (液体) 5 kg を仕込み、次いでガス状 TFE-HFP 混合モノマー (TFE : HFP = 86 : 14 (重量比)) を仕込んで攪拌しながら徐々に温度を上げていき、95℃でオートクレーブ内雰囲気は 1.5 MPa G まで昇圧された。

開始剤として過硫酸アンモニウム水溶液 (10 重量%) 3.5 kg を仕込み、反応を開始させた。1.5 MPa G を維持するように上記混合モノマーを連続的

に供給した。30分後、攪拌を停止し、未反応のTFE及びHFPモノマーを回収し、ポリマー固形分濃度4.5重量%のFEP共重合体分散液31.4kgを得た。この分散液をFEP共重合体シード粒子を含むFEP共重合体分散液と言う。

- 5 前記分散液の一部を硝酸を用いて凝析し、白色粉末を得た。得られた共重合体の組成はTFE:HFP=86.0:14.0(重量比)であり、MFR、ダイスウェル、揮発分は、ともに測定不能であった。

10 次いで、50Lの容積を有する攪拌機付き横型ステンレススチール製オートクレーブをあらかじめ脱気しておき、その後脱気した蒸留水を30kg、さらに先に作成したFEP共重合体シード粒子を含むFEP共重合体分散液1kgを仕込んだ。更にHFPモノマー(液体)18.1kgを仕込み、その後、ガス状TFE-HFP混合モノマー(TFE:HFP=86:14(重量比))を仕込み、攪拌しながら徐々に温度を上げていき、95℃で、オートクレーブ内雰囲気は4.2MPaGまで昇圧された。

- 15 次いで、過硫酸アンモニウム水溶液(10重量%)0.1kgを仕込み、反応を開始させた。反応開始直後より、過硫酸アンモニウム水溶液(10重量%)を1.1g/分で連続的に反応終了まで追加した。また、反応開始時より、上記と同じ組成のガス状TFE-HFP混合モノマーを4.2MPaGが維持できるように連続的に供給した。ポリマー固形分濃度が20重量%となるまで重合を続けた。反応時間は60分であった。

その後、未反応のTFE及びHFPモノマーを回収し、デイスパージョンを取り出し、硝酸を用いて凝析し、白色粉末を得た。乾燥後のFEP共重合体量は約7.5kgであった。

- 25 得られた共重合体中のTFE:HFP重量比は86.3:13.7であり、MFRは17.8g/10分、ダイスウェルは10.0%、揮発分は0.05重量%であった。

このポリマー粉末を末端安定化工程(湿潤熱処理)を経て熔融ペレット化した後、高速電線被覆成形を行った。線径ブレは0.7%と安定しており、メルトフラクチャーも発生せず良好に被覆できた。

## 比較例 2

実施例 2 において気体状連鎖移動剤としてエタンを 1. 25 g 仕込む以外は同様の手順を繰り返して、FEP 共重合体 7. 5 kg を得た。エタンの添加時期は HFP モノマーを仕込む前であった。

- 5 得られた共重合体中の TFE : HFP 重量比は 86. 5 : 13. 5 であり、MFR は 16. 1 g / 10 分、ダイスウェルは 2. 5 %、揮発分は 0. 07 重量% であった。

このポリマー粉末を末端安定化工程（湿潤熱処理）を経て熔融ペレット化した後、高速電線被覆成形を行った。比較例 1 と同様に、ダイスウェルの値が小さいためにコーンブレイクが発生し、線径ブレは 1. 8 % と大きかった。

## 実施例 3

- 15 実施例 2 で使用したのと同じオートクレーブを用い、蒸留水および先に作成した FEP 共重合体シード粒子を含む FEP 共重合体分散液の仕込み量と仕込み方法は実施例 2 と同様とし、HFP モノマー（液体）6. 9 kg を仕込んでおき、次いで、パーフルオロプロピルビニルエーテル（ $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ）0. 2 kg を仕込み、その後、ガス状 TFE-HFP 混合モノマー（TFE : HFP = 90 : 10（重量比））を仕込み、攪拌しながら徐々に温度を上げ、95℃で、オートクレーブ内雰囲気は 4. 2 MPa G まで昇圧された。

- 20 反応の開始から停止までの操作は、重合開始剤の初期仕込量を 80 g とし、重合開始剤の連続追加仕込速度を 0. 9 g / 分とし、さらに、生成される FEP 共重合体の組成を一定にするために、反応中に供給する TFE-HFP 混合モノマー量が 25、50 および 75 % に達した時点でパーフルオロプロピルビニルエーテル各 20 g を仕込む以外は、実施例 2 と同様に行った。重合を 45 分を行った後、未反応の TFE 及び HFP モノマーとパーフルオロプロピルビニルエーテルを回収し、デイスパーションを取り出し、硝酸を用いて凝析し、白色粉末を得た。乾燥後の FEP 共重合体量は 7. 7 kg であった。

25 得られた共重合体中の TFE : HFP : パーフルオロプロピルビニルエーテル重量比は 87. 5 : 11. 5 : 1. 0 であり、MFR は 23. 5 g / 10 分、ダイスウェルは 8. 0 %、揮発分は 0. 06 重量% であった。

このポリマー粉末を末端安定化工程（湿潤熱処理）を経て熔融ペレット化した後、高速電線被覆成形を行った。線径ブレは0.5%と安定しており、メルトフラクチャーも発生せず良好に被覆できた。

### 比較例3

- 5 F E P 共重合体シード粒子を含む F E P 共重合体分散液を仕込むところまでは実施例2と同様の手順を繰り返した後、H F P モノマー（液体）6.9 k g を仕込み、次いで、パーフルオロプロピルビニルエーテル0.2 k g を仕込み、その後、ガス状 T F E - H F P 混合モノマー（T F E : H F P = 8 6 : 1 4 （重量比））を仕込み、攪拌しながら徐々に温度を上げた。9 5 ° C で、オートクレーブ  
10 内雰囲気は4.2 M P a G まで昇圧された。

反応の開始から停止までの操作を、開始剤の連続追加仕込みを行わない以外は実施例3と同様の手順で行い、F E P 共重合体7.8 k g を得た。なお、重合時間は50分であった。

- 15 得られた共重合体中の T F E : H F P : パーフルオロプロピルビニルエーテル重量比は86.5 : 12.9 : 0.6であり、M F R は10.5 g / 10分、ダイスウェルは22.5%、揮発分は0.12重量%であった。

このポリマー粉末を熔融成形した後、高速電線被覆成形を行った。ダイスウェルが大きいこともあって熔融張力は充分にあるが、線径ブレは2.7%と大きかった。

- 20 比較例4

- F E P 共重合体シード粒子を含む F E P 共重合体分散液を仕込むところまでは実施例2と同様の手順を繰り返した後、H F P モノマー（液状）4.4 k g を仕込み、次いでパーフルオロプロピルビニルエーテル0.15 k g を仕込み、その後、ガス状 T F E - H F P 混合モノマー（T F E : H F P = 8 6 : 1 4 （重量比））を仕込み、攪拌しながら徐々に温度を上げていくと、9 5 ° C でオートクレーブ  
25 内雰囲気は3.0 M P a G まで昇圧された。

その後は、実施例3と同様の手順を繰り返し、F E P 共重合体7.8 k g を得た。なお、重合時間は150分であった。

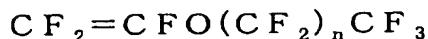
得られた共重合体中の T F E : H F P : パーフルオロプロピルビニルエーテル

重量比は86.0 : 13.3 : 0.7であり、MFRは36.8 g / 10分、ダイスウェルは22.0%、揮発分は0.15重量%であった。

- 5 このポリマー粉末を末端安定化工程（湿潤熱処理）を経て、熔融ペレット化した後、高速電線被覆成形を行った。この比較例で得たFEP共重合体はMFR及びダイスウェルが大きかったので、熔融張力は充分であったが、線径ブレは2.2%と大きかった。

## 請 求 の 範 囲

1. テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及び式：



(式中、nは0～3の数である。)

- 5      で示されるパーフルオロアルキルビニルエーテルの少なくとも一種から誘導される構成単位を含んでなり、それぞれの含有量の重量比が75～92：8～20：0～5であり、かつメルトフローレート（372℃、5000 g 荷重）が10～35 g／10分の範囲にあり、かつダイスウェルが5～20％の範囲にある含フッ素共重合体。
- 10      2. メルトフローレートが、15～30 g／10分である請求項1に記載の含フッ素共重合体。
3. ダイスウェルが、7～15％である請求項1または2に記載の含フッ素共重合体。
4. 揮発分が0.1重量％以下である請求項1～3のいずれかに記載の含フッ
- 15      素共重合体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F214/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F214/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent WPI/L C08L27/12, "DIE(W)SWELL" in abstract

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | EP, 88414, A2 (Daikin Kogyo Co., Ltd.),<br>14 September, 1983 (14.09.83),<br>page 7, lines 13 to 18; page 9, the 8 <sup>th</sup> line from the bottom<br>to page 18, the bottom line<br>& JP, 58-174407, A<br>Claims; page 3, lower right column, the 10 <sup>th</sup> - 4 <sup>th</sup> lines<br>from the bottom; page 4, upper right column, line 4 to<br>page 6, upper right column, the bottom line | 1-4                   |
| X         | JP, 11-210941, A (Daikin Industries, Ltd.),<br>06 August, 1999 (06.08.99),<br>Claims; example (Family: none)  | 1-4                   |
| X         | JP, 59-166516, A (Daikin Industries, Ltd.),<br>19 September, 1984 (19.09.84),<br>Claims; example (Family: none)   | 1-4                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
09 February, 2001 (09.02.01)Date of mailing of the international search report  
20 February, 2001 (20.02.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office


Authorized officer

Facsimile No.

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC <http://www.sughrue.com>

Telephone No.



|   |   |                  |
|---|---|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>IntCl'C08F214/26   |   |                  |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>IntCl'C08F214/26   |   |                  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  |   |                  |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)<br>Derwent WPI/L C08L27/12、アブストラクト中の" DIE(W)SWELL"  |   |                  |
| C. 関連すると認められる文献   |   |                  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*   | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X   | EP, 88414, A2 (Daikin Kogyo Co., Ltd) 14. 9月.<br>1983 (14. 09. 83), 第7頁13行目~18行目, 第9<br>頁下から8行目~18頁末行, & JP, 58-174407, A,<br>特許請求の範囲、第3頁右下欄下から10-4行目、第4頁右上欄<br>4行-第6頁右上欄末行 | 1-4              |
| X   | JP, 11-210941, A (ダイキン工業株式会社) 6. 8月.<br>1999 (06. 08. 99)<br>特許請求の範囲、実施例 (ファミリー無し)  | 1-4              |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。   |   |                  |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願<br>の日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |   |                  |
| 国際調査を完了した日<br>09. 02. 01  | 国際調査報告の発送日<br>20.02.01  |                  |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号  | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>原田隆興<br> 4 J 9843<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3495                     |                  |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X                     | JP, 59-166516, A (ダイキン工業株式会社) 19. 9<br>月. 1984 (19. 09. 84)<br>特許請求の範囲、実施例 (ファミリー無し) | 1-4              |